


14 A II Literatur BASF

48


 Eur päisches Patentamt
 European Patent Office
 Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 089 497
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83101644.9

51 Int. Cl.³: C 09 D 3/72
 C 09 D 5/38

22 Anmeldetag: 21.02.83

30 Priorität: 19.03.82 DE 3210051

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 28.09.83 Patentblatt 83/39

84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft
 Am Neumarkt 30
 D-2000 Hamburg 70(DE)

72 Erfinder: Drexler, Hermann-Josef, Dipl.-Chem. Dr.
 Bergstrasse 23
 D-8702 Guntersleben(DE)

72 Erfinder: Ebner, Franz
 Nonnengarten 4
 D-8702 Kist(DE)

72 Erfinder: Hille, Hans-Dieter
 In der Schlade 24
 D-5060 Bergisch Gladbach(DE)

72 Erfinder: Poth, Ulrich
 Albachtener Strasse 53
 D-4400 Münster(DE)

74 Vertreter: Habel, Hans-Georg, Dipl.-Ing.
 Postfach 3429 Am Kanonengraben 11
 D-4400 Münster(DE)

54 Wasserverdünbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges.

57 Die Erfindung betrifft ein wasserverdünbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges, das Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel, und andere übliche Hilfsstoffe enthält. Das Überzugsmittel enthält als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70, die hergestellt worden ist durch Umsetzung
 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3000, mit
 (B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,

(C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wäßrige Phase und
 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.

EP 0 089 497 A2

Croydon Printing Company Ltd

1 Verringerung der Umweltbelastung ist man bemüht, organi-
sche Lösungsmittel in Überzugsmassen so weit wie möglich
zu vermeiden.

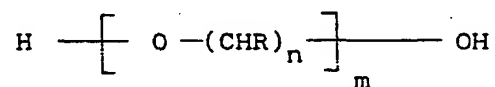
Es sind daher Überzugsmittel bekannt geworden, die als
Lösungs- oder Dispergiermittel überwiegend Wasser ent-
5 halten und in denen organische Lösungsmittel nur noch
in geringen Mengen enthalten sind. So wird in der
DE-OS 29 26 584 eine wäßrige Bindemittelmischung zur Her-
stellung von Basis- Metallic-Lacken beschrieben, die als
Bindemittel ein wasserlösliches Kondensationsprodukt aus
10 einem Polyester, einem Trimelitsäure enthaltenden Poly-
carbonsäuregemisch, einem epoxidierten Öl und basischen
Verbindungen enthält.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Überzugsmittel
zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüber-
15 zuges mit ganz hervorragenden Eigenschaften erhalten
werden, wenn diese als Bindemittel eine spezielle wäßrige
Polyurethandispersion enthalten. Die erfindungsgemäßen
Bindemittel ergeben insbesondere bei Verwendung von metal-
lischen Pigmenten Überzüge mit einem besonders guten
20 Metallic-Effekt, da sie zu einer sehr günstigen Anordnung
und Fixierung der metallischen Pigmente im Lackfilm
führen. Aber auch bei Verwendung konventioneller, nicht
metallischer Pigmente ergeben sich Überzüge mit ausge-
zeichneter dekorativer Wirkung. Ein besonderer Vorteil
25 der Überzugsmittel liegt darin, daß sie beim Aufbringen
einer weiteren Überzugsschicht auf den vorgetrockneten
aber noch nicht eingebrannten Film nur ein sehr geringes
bzw. teilweise gar kein Anlösen zeigen.

30 Gegenstand der Erfindung ist also ein Überzugsmittel der
eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist,
daß es als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion
mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70
35 enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

- 1 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekular-
gewicht von 400 bis 3 000, mit
- 5 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis,
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanat-
gruppen entsteht,
- 10 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegen-
über Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens
eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist,
wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor
der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert
15 worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C)
erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine über-
wiegend wäßrige Phase und
- (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen
20 mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder
sekundären Aminogruppen.

25 Als Komponente (A) geeignete Polyetherdiole entsprechen
der allgemeinen Formel:



- 30 in der R = Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest,
gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten, ist,
n = 2 bis 6 und m = 10 bis 50 oder noch höher ist.
Beispiele sind Poly(oxytetramethylen)glykole, Poly (oxy-
35 ethylen)glykole und Poly(oxypropylen)glykole.

- 1 Die bevorzugten Polyalkylenetherpolyole sind Poly-
(oxypropylen)glykole mit einem Molekulargewicht im Bereich
von 400 bis 3 000.
- 5 Polyesterdiole können ebenfalls als polymere Diol-
komponente (Komponente A) bei der Erfindung verwendet
werden. Man kann die Polyesterdiole durch Veresterung von
orga- nischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit
orga- nischen Diolen herstellen. Die Dicarbonsäuren und
10 die Diole können aliphatische oder aromatische Dicarbon-
säuren und Diole sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole
schließen Alkylenglykole wie Ethylenglykol, Butylen-
15 glykol, Neopentylglykol und andere Glykole wie Dimethylol-
cyclohexan ein.

Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster
Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäure oder ihren
20 Anhydriden mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

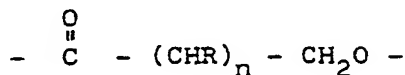
Geeignete Säuren sind beispielsweise Phthalsäure, Iso-
phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure,
Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazin-
25 säure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbon-
säure und Tetrachlorphthalsäure. Anstelle dieser Säuren
können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, ver-
wendet werden.

30 Ferner lassen sich bei der Erfindung auch Polyesterdiole,
die sich von Lactonen ableiten, als Komponente A be-
nutzen. Diese Produkte erhält man beispielsweise durch die
Umsetzung eines ϵ -Caprolactons mit einem Diol. Solche
Produkte sind in der US-PS 3 169 945 beschrieben.
35

Die Polylactonpolyole, die man durch diese Umsetzung er-
hält, zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständi-

1 gen Hydroxylgruppe und durch wiederkehrende Polyesteran-
 teile, die sich von dem Lacton ableiten, aus. Diese
 wiederkehrenden Molekülanteile können der Formel

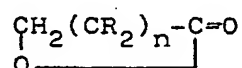
5



entsprechen, in der n bevorzugt 4 bis 6 ist und der
 10 Substituent Wasserstoff, ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest
 oder ein Alkoxyrest ist, wobei kein Substituent mehr als
 12 Kohlenstoffatome enthält und die gesamte Anzahl der
 Kohlenstoffatome in dem Substituenten in dem Lactonring 12
 nicht übersteigt.

15

Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann ein be-
 liebiges Lacton oder eine beliebige Kombination von
 Lactonen sein, wobei dieses Lacton mindestens 6 Kohlen-
 stoffatome in dem Ring enthalten sollte, zum Beispiel
 20 6 bis 8 Kohlenstoffatome und wobei mindestens 2 Wasser-
 stoffsubstituenten an dem Kohlenstoffatom vorhanden
 sein sollten, das an die Sauerstoffgruppe des Rings
 gebunden ist. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton
 kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt
 25 werden:



30 in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben.

Die bei der Erfindung für die Herstellung der Polyester-
 diole bevorzugten Lactone sind die ϵ -Caprolactone, bei
 denen n den Wert 4 hat. Das am meisten bevorzugte Lacton
 35 ist das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den
 Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind.
 Dieses Lacton wird besonders bevorzugt, da es in großen
 Mengen zur Verfügung steht und Überzüge mit ausgezeich-

1 neten Eigenschaften ergibt. Außerdem können verschiedene
andere Lactone einzeln oder in Kombination benutzt werden.

5 Beispiele von für die Umsetzung mit dem Lacton geeigneten
aliphatischen Diolen schließen ein Ethylenglykol, 1,3-Pro-
pandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan.

Als Komponente (B) können für die Herstellung der Poly-
urethandispersion beliebige organische Diisocyanate
10 eingesetzt werden. Beispiele von geeigneten Diisocya-
nen sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat,
Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat,
Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 2,3-
15 Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiiso-
cyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylen-
diisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylen-
diisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiiso-
cyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiiso-
cyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiiso-
20 cyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethyl-
cyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-
(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-
ether und 2,3-Bis-(8-isocyanatooctyl)-4-octyl-5-hexyl-
25 cyclohexen.

30

35

1

Die Umsetzung der Komponente (A) mit dem Diisocyanat wird so durchgeführt, daß das entstehende erste Zwischenprodukt endständige Isocyanatgruppen aufweist, d.h. das Diisocyanat wird im Überschuß eingesetzt.

Erfindungsgemäß werden als Komponente (C) Verbindungen verwendet, die 2 mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen. Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen kommen Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen werden vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert, um eine Reaktion mit den Isocyanatgruppen zu vermeiden. Die Umsetzung wird so durchgeführt, daß ein zweites Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht. Die Mengen der Reaktionspartner werden also so gewählt, daß das erste Zwischenprodukt im Überschuß vorliegt.

Als Verbindung, die mindestens 2 Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens 1 zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthält, sind beispielsweise Dihydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure oder Dihydroxybenzoesäure geeignet. Geeignet sind auch die durch Oxydation von Monosacchariden zugäng-

30

35

1 lichen Polyhydroxysäuren, z.B. Glukonsäure, Zuckersäure,
Schleimsäure, Glukuronsäure und dergleichen.

5 Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise
 α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure,
2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(5), 4,4'-Diamino-di-
phenylethersulfonsäure und dergleichen.

10 Das aus (A), (B) und (C) erhaltene Zwischenprodukt weist
anionische Gruppen auf, die mit einem tertiären Amin neu-
tralisiert werden. Geeignete tertiäre Amine sind bei-
spielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin,
Diethylanilin, Triphenylamin und dergleichen. Das
15 Produkt wird in eine wäßrige Phase überführt und ergibt
eine feinteilige Polyurethandispersion.

20 Nach Überführung des zweiten Zwischenprodukts in die
wäßrige Phase werden die noch vorhandenen Isocyanat-
gruppen mit einem primären oder sekundären Diamin
(Komponente D) als Kettenverlängerungsmittel zu N-Alkyl-
harnstoffgruppen umgesetzt. Hierfür geeignete Diamine
sind beispielsweise Ethylendiamin, Diaminopropan, Hexa-
methyldiamin, Hydrazin, Aminoethylethanolamin und
25 dergleichen. Die Umsetzung mit dem Diamin führt zu einer
weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts.

30 Vorteilhaft kann ein Teil der Komponente (C) durch eine
Verbindung (E) ersetzt werden, die zwei gegenüber Iso-
cyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch frei von
zur Anionenbildung befähigten Gruppen ist. Hierdurch
kann der Anteil an ionischen Gruppen in dem Poly-
urethanharz auf ein gewünschtes Maß eingestellt werden.
Die Komponente (D) wird vorzugsweise in einer solchen
35 Menge eingesetzt, daß das Polyurethanharz eine Säure-
zahl von 5 bis 70, besonders bevorzugt von 12 bis 30,
hat. Als Komponente (E) sind beispielsweise niedermole-
kulare Diole oder Diamine mit primären oder sekundären

1 Aminogruppen geeignet.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel weisen gegenüber
5 anderen wäßrigen Dispersionen eine verbesserte Pigment-
tierbarkeit auf. Insbesondere bei Verwendung von
metallischen Pigmenten ergeben sie einen guten Effekt.
Diese Vorteile werden durch die oben beschriebene Poly-
urethandispersion bewirkt, die also ein wesentlicher
10 Bestandteil der Überzugsmittel ist. Wenn nun auch die
vorteilhaften Eigenschaften bei Verwendung der
Polyurethandispersion als alleinigem Bindemittel er-
reicht werden, so ist es doch in vielen Fällen wün-
schenswert, die Überzugsmittel durch Mitverwendung
15 anderer Bindemittel oder Härtungskomponenten zu modi-
fizieren oder im Hinblick auf bestimmte Eigenschaft
gezielt zu verbessern.

Vorteilhaft enthalten die Überzugsmittel als zusätz-
20 liche Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares
Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-% , bevor-
zugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt
der Polyurethandispersion.

25 Wasserlösliche Melaminharze sind an sich bekannt und
werden in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt sich
hierbei um veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensations-
produkte. Ihre Wasserlöslichkeit hängt abgesehen vom
Kondensationsgrad, der möglichst niedrig sein soll,
30 von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die nie-
drigsten Glieder der Alkanol- bzw. Ethylenglykolmono-
etherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die
größte Bedeutung haben die Hexamethoxymethylmelamin-
harze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können
35 auch butanolveretherte Melaminharze in wäßriger Phase
dispergiert werden.

- 1 Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in
das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochver-
etherter Formaldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren
sind über ihre Carboxylgruppe nach Neutralisation
5 wasserlöslich und können als Vernetzermponente in
den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln eingesetzt werden.

Anstelle der beschriebenen Melaminharze können auch
andere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Amino-
10 harze wie z.B. Benzoguanaminharze eingesetzt werden.

Für den Fall, daß das erfindungsgemäße Überzugsmittel
ein Melaminharz enthält, kann es vorteilhaft zusätz-
lich als weitere Bindemittelkomponente ein wasserver-
15 dünnbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnbares
Polyacrylatharz enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis
Melaminharz : Polyester-/Polyacrylatharz 2 : 1 bis
1 : 4 beträgt und der Gesamtanteil an Melaminharz,
Polyester-/Polyacrylatharz, bezogen auf den Festkörper-
20 gehalt der Polyurethandispersion 1 bis 80 Gew.-%, be-
vorzugt 20 bis 60 Gew.-% beträgt.

Wasserverdünnbare Polyester sind solche mit freien
Carboxylgruppen, d.h. Polyester mit hoher Säurezahl.
25 Es sind grundsätzlich zwei Methoden bekannt, die be-
nötigten Carboxylgruppen in das Harzsystem einzufügen.
Der erste Weg besteht darin, die Veresterung bei der
gewünschten Säurezahl abubrechen. Nach Neutralisation
mit Basen sind die so erhaltenen Polyester in Wasser
30 löslich und verfilmen beim Einbrennen. Die zweite Mög-
lichkeit besteht in der Bildung partieller Ester von
Di- oder Polycarbonsäuren mit hydroxylreichen Polyestern
mit niedriger Säurezahl. Für diese Reaktion werden
üblicherweise Anhydride der Dicarbonsäuren herange-
35 zogen, welche unter milden Bedingungen unter Ausbildung
einer freien Carboxylgruppe mit der Hydroxylkomponente
umgesetzt werden.

1 Die wasserverdünnbaren Polyacrylatharze enthalten
ebenso wie die oben beschriebenen Polyesterharze freie
Carboxylgruppen. Es handelt sich in der Regel um Acryl-
bzw. Methacrylcopolymerisate, und die Carboxylgruppen
5 stammen aus den Anteilen an Acryl- oder Methacrylsäure.

Als Vernetzungsmittel können auch blockierte
Polyisocyanate eingesetzt werden. Es können bei der
Erfindung beliebige Polyisocyanate benutzt werden,
10 bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung
umgesetzt worden sind, so daß das gebildete blockierte
Polyisocyanat gegenüber Hydroxylgruppen bei Raumtempe-
raturen beständig ist, bei erhöhten Temperaturen, in
der Regel im Bereich von etwa 90 bis etwa 300°C, aber
15 reagiert. Bei der Herstellung der blockierten Polyiso-
cyanate können beliebige für die Vernetzung geeignete
organische Polyisocyanate verwendet werden. Bevorzugt
sind die Isocyanate, die etwa 3 bis etwa 36, insbe-
sondere etwa 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten.
20 Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind die oben
genannten Diisocyanate (Komponente B).
Es können auch Polyisocyanate von höherer Isocyanat-
funktionalität verwendet werden. Beispiele dafür sind
25 Tris-(4-isocyanatophenyl)-methan, 1,3,5-Triisocyanato-
benzol, 2,4,6-Triisocyanatotoluol, 1,3,5-Tris-(6-iso-
cyanatohexyl)-biuret, Bis-(2,5-diisocyanato-4-methyl-
phenyl)-methan und polymere Polyisocyanate, wie Dimere
und Trimere von Diisocyanatotoluol. Ferner kann man
auch Mischungen von Polyisocyanaten benutzen.
30

Die bei der Erfindung als Vernetzungsmittel in Betracht
kommenden organischen Polyisocyanate können auch Prä-
polymere sein, die sich beispielsweise von einem Polyol
einschließlich eines Polyetherpolyols oder eines Poly-
35 esterpolyols ableiten. Dazu werden bekanntlich Polyole
mit einem Überschuß von Polyisocyanaten umgesetzt,
wodurch Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen

1 entstehen. Beispiele von Polyolen, die hierfür verwendet
werden können, sind einfache Polyole, wie Glykole,
z.B. Ethylenglykol und Propylenglykol, und andere
Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol
5 und Pentaerythrit; ferner Monoether, wie Diethylenglykol
und Tripropylenglykol sowie Polyether, die Kondensate
solcher Polyole mit Alkylenoxiden sind. Beispiele von
Alkylenoxiden, die sich für die Kondensation mit diesen
Polyolen unter Bildung von Polyethern eignen, sind
10 Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid.
Man bezeichnet diese Kondensate im allgemeinen als
Polyether mit endständigen Hydroxylgruppen. Sie können
linear oder verzweigt sein. Beispiele von solchen Poly-
ethern sind Polyoxyethylenglykol von einem Molekular-
15 gewicht von 1 540, Polyoxypropylenglykol mit einem
Molekulargewicht von 1 025, Polyoxytetramethylenglykol,
Polyoxyhexamethylenglykol, Polyoxynonamethylenglykol,
Polyoxydecamethylenglykol, Polyoxydodecamethylenglykol
und Mischungen davon. Andere Typen von Polyoxyalkylen-
20 glykolethern können ebenfalls verwendet werden. Be-
sonders geeignete Polyetherpolyole sind diejenigen, die
man erhält durch Umsetzung von derartigen Polyolen, wie
Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol,
1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Mischungen
25 davon; Glycerintrimethylolethan, Trimethylolpropan,
1,2,6-Hexantriol, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit,
Polypentaerythrit, Methylglukosiden und Saccharose mit
Alkylenen, wie Ethylenoxid, Propylen-oxid oder Mischungen
davon.

30

Für die Blockierung der Polyisocyanate können beliebige
geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische
Alkylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind
aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-,
35 Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-,
3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol; cyclo-
aliphatische Alkohole, wie Cyclopentanol und Cyclohexanol;
aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methyl-

1 phenylcarbinol. Es können auch geringe Anteile an höher-
molekularen und relativ schwer flüchtigen Monoalkoholen
gegebenenfalls mitverwendet werden, wobei diese Alkohole
nach ihrer Abspaltung als Weichmacher in den Überzügen
5 wirken.

Andere geeignete Blockierungsmittel sind Oxime, wie
Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim,
sowie auch Caprolactame, Phenole und Hydroxamsäureester.
10 Bevorzugte Blockierungsmittel sind Malonester, Acetessig-
ester und β -Diketone.

Die blockierten Polyisocyanate werden hergestellt,
indem man eine ausreichende Menge eines Alkohols mit dem
15 organischen Polyisocyanat umsetzt, so daß keine freien
Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können alle bekann-
ten und in der Lackindustrie üblichen Pigmente oder Farb-
20 stoffe enthalten.

Als Farbstoffe bzw. Pigmente, die anorganischer oder
organischer Natur sein können, werden beispielsweise ge-
nannt Titandioxid, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontium-
25 chromat, Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Blei-
silicochromat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zink-
sulfid, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot,
Eisenoxidschwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe,
Naphtholrot, Chinacridone, halogenierte Thioindigo-
30 Pigmente oder dergleichen.

35

1 Als besonders bevorzugte Pigmente werden Metallpulver
einzelnen oder im Gemisch wie Kupfer, Kupferlegierungen,
Aluminium und Stahl, vorzugsweise Aluminiumpulver, in
5 in wenigstens überwiegendem Anteil eingesetzt, und zwar
in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-% bezogen auf den
gesamten Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Binde-
mitteln. Wenn die Polyurethandispersion alleiniges
Bindemittel ist, werden als metallische Pigmente solche
10 handelsübliche Metallpulver bevorzugt, die für wäßrige
Systeme speziell vorbehandelt sind.
Die Metallpulver können auch zusammen mit einem oder
mehreren der obengenannten nichtmetallischen Pigmente
bzw. Farbstoffe eingesetzt werden. In diesem Fall wird
15 deren Anteil so gewählt, daß der erwünschte Metallic-
Effekt nicht unterdrückt wird.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch weitere
übliche Zusätze wie Lösungsmittel, Füllstoffe, Weich-
20 macher, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergierhilfs-
mittel, Verlaufsmittel, Entschäumer und Katalysatoren
einzeln oder im Gemisch in den üblichen Mengen ent-
halten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten
und/oder der Gesamtmischung zugesetzt werden.

25 Geeignete Füllstoffe sind z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin,
Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, Barium-
sulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate, Glasfasern,
organische Fasern oder dergleichen.

30 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können neben Wasser
die üblichen Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische
oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwer-
tige Alkohole, Ether, Ester, Glykolether sowie deren
Ester, Ketone wie z.B. Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl-
35 oder Butylglykol (= Ethylenglykolmonoethyl- oder -Butyl-
ether) sowie deren Acetate, Butyldiglykol (Ethylen-
glykoldibutylether), Ethylenglykoldimethylether, Di-
ethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethyl-

- 1 keton, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon ent-
halten.
- 5 Die Herstellung der Überzugsmittel wird folgendermaßen
durchgeführt:
- 10 Zunächst wird aus den obengenannten Komponenten (A),
(B), (C), (D) und gegebenenfalls (E) eine feinteilige
wäßrige Polyurethandispersion hergestellt. Die Um-
setzung der Komponenten miteinander erfolgt nach den
gut bekannten Verfahren der organischen Chemie. Hier-
bei werden zunächst das Polyether- oder Polyesterdiol,
das Diisocyanat und die gegenüber Isocyanatgruppen
15 bifunktionellen Komponenten (C) und gegebenenfalls
(E) in organischen Lösungsmitteln miteinander umge-
setzt, nachdem zuvor die zur Anionenbildung befähigten
Gruppen der Komponente (C) mit einem tertiären Amin
neutralisiert worden sind. Bei der Umsetzung können
20 zunächst die Komponenten (A) und (B) miteinander zur
Reaktion gebracht und danach die weitere Umsetzung
mit (C) und (E) durchgeführt werden, oder es können
die genannten Komponenten gleichzeitig eingesetzt
werden. Hierauf wird das erhaltene Produkt in eine
25 zumindest überwiegend wäßrige Phase überführt und
die Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder
sekundären Aminogruppen durchgeführt. Nachdem der
pH-Wert der resultierenden Polyurethandispersion kon-
30 trolliert und gegebenenfalls auf einen Wert zwischen
6 und 9 eingestellt worden ist, bildet die Dispersion
die Grundlage der erfindungsgemäßen Überzugsmittel,
in die die übrigen Bestandteile wie z.B. zusätzliche
Bindemittel, Pigmente, organische Lösungsmittel und
35 Hilfsstoffe durch Dispergieren beispielsweise mittels
eines Rührers oder Dissolvers homogen eingearbeitet
werden. Abschließend wird erneut der pH-Wert kontro-
lliert und gegebenenfalls auf einen Wert von 6 bis 9,

1 vorzugsweise 7,0 bis 8,5 eingestellt. Weiterhin werden
der Festkörpergehalt und die Viskosität auf den jewei-
5 ligen Applikationsbedingungen angepaßte Werte einge-
stellt.

Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der
Regel einen Festkörpergehalt von 10 bis 30 Gew.-%
auf, und ihre Auslaufzeit im ISO-Becher 4 beträgt
10 15 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 18 bis 25 Sekunden.
Ihr Anteil an Wasser beträgt 60 bis 90 Gew.-%, der
an organischen Lösungsmitteln 0 bis 20 Gew.-%, jeweils
bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

15 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel dienen also zur
Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüber-
zuges. Als Decklack sind grundsätzlich alle bekannten
nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugs-
mittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventio-
20 nelle lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdünn-
bare Klarlacke oder Pulverklarlacke handeln.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstel-
lung eines Mehrschichtüberzuges, bei dem auf ein Sub-
25 strat als Basisschicht ein wasserverdünnbares Über-
zugsmittel aufgebracht wird, das Pigmente und gegebe-
nenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füll-
stoffe, organische Lösungsmittel und andere übliche
Hilfsstoffe enthält. Das Verfahren ist dadurch gekenn-
30 zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion
enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

(A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols
35 mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

(B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhält-
nis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen

1 Isocyanatgruppen entsteht,

5 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wäßrige Phase und

10 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.

20 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Substrat, beschichtet mit einem Mehrschichtüberzug, der erhalten worden ist durch Aufbringung eines wasserverdünnbaren Überzugsmittel, das Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere Hilfsstoffe enthalten hat, Aufbringung eines transparenten Überzugsmittels als Deckschicht und anschließende Erhitzung des beschichteten Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70 enthalten hat, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

25 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3 000, mit

30 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,

- 1 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe
aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte
5 Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin
neutralisiert worden ist, Überführung des aus
(A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischen-
produkts in eine überwiegend wäßrige Phase und
- 10 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/
oder sekundären Aminogruppen.

15 Geeignete Substrate sind Gegenstände aus Metall, Holz,
Kunststoff u.a. Materialien.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungs-
beispielen näher erläutert, wobei zunächst die Herstel-
lung der Polyurethandispersionen beschrieben wird.
20

Polyurethan-Dispersion 1

830 g eines Polyesters aus Neopentylglykol, Hexandiol-
1,6 und Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 135
und einer Säurezahl unter 3 werden bei 100°C 1 Stunde
25 im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 524 g 4,4-Di-
cyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei 90°C
gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen
6,18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt.
Nach Abkühlung auf 60°C wird eine Lösung von 67 g
30 Dimethylolpropionsäure und 50 g Triethylamin in 400 g
N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C
gerührt.

35

1 Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren in
2400 g kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Man erhält
eine feinteilige Dispersion. Zu dieser Dispersion wer-
den unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten
5 80 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Ethylendiamin
zugegeben. Die resultierende, sehr feinteilige Disper-
sion hat einen Festkörpergehalt von 35 % und eine Aus-
laufzeit von 23 Sekunden im DIN-Becher 4.

10 Polyurethan-Dispersion 2

570 g eines handelsüblichen aus Caprolacton und einem
Glykol hergestellten Polyesters mit einer Hydroxylzahl
von 196 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert.
15 Bei 80°C werden 524 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiiso-
cyanat zugegeben und bei 90°C so lange gerührt, bis der
Isocyanatgehalt 7,52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-
einwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C wird eine
Lösung von 67 g Dimethylolpropionsäure und 50 g
20 Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben
und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die erhaltene Masse wird
unter intensivem Rühren in 1840 g kaltes deionisiertes
Wasser gegeben. Zu der erhaltenen Dispersion werden
unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten 86 g
25 einer 15 %igen Hydrazinlösung zugegeben. Die resultie-
rende, sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörper-
gehalt von 35 % und eine Auslaufzeit von 27 Sekunden
im DIN-Becher 4.

30 Polyurethan-Dispersion 3

500 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxylzahl
von 112 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert.
Bei 80°C werden 262 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiiso-
35 cyanat zugegeben und bei 90°C gerührt, bis der
Isocyanatgehalt 5,47 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-
einwaage, beträgt.
Nach Abkühlen auf 60°C wird eine Lösung von 33,5 g

1 Dimethylolpropionsäure und 25 g Triethylamin in 200 g
N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C
gerührt. Die so erhaltene Masse wird unter intensivem
5 Rühren in 1650 g deionisiertes Wasser gegeben. Zu der
entstandenen Dispersion werden nun unter Rühren inner-
halb von 20 Minuten 40 g einer 15 %igen Hydrazinlösung
gegeben. Die resultierende Dispersion hat einen Fest-
körpergehalt von 32 % und eine Auslaufzeit von
10 23 Sekunden im DIN-Becher 4.

Polyurethan-Dispersion 4

1000 g eines Polyesters aus Neopentylglykol und
Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 56 werden bei
15 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden
202 g Hexamethylendiisocyanat zugegeben und bei 90°C
gerührt, bis der Isocyanatgehalt 4,77 Gew.-%, bezogen
auf die Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf
60°C wird eine Lösung von 47 g Dimethylolpropionsäure
20 und 35 g Triethylamin in 300 g N-Methylpyrrolidon zuge-
geben und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die so erhaltene
Polyurethanmasse wird nun unter intensivem Rühren in
4650 g kaltes deionisiertes Wasser eingerührt. Zu der
entstandenen Dispersion werden unter Rühren innerhalb
25 von 20 Minuten 60 g einer 15 %igen Hydrazinlösung zuge-
geben. Die resultierende Dispersion hat einen Fest-
körpergehalt von 20 % und eine Auslaufzeit von 82 Sekun-
den im DIN-Becher 4.

30 Polyurethan-Dispersion 5

650 g eines handelsüblichen Polyethers aus Tetrahydro-
furan mit einer Hydroxylzahl von 173 werden bei 100°C
1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 533 g
35 Isophorondiisocyanat zugegeben und bei 90°C gerührt,
bis der Isocyanatgehalt 9,88 Gew.-%, bezogen auf die
Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C wird
eine Lösung von 93 g Dimethylolpropionsäure und 70 g

1 Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben
und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die so erhaltene Poly-
urethanmasse wird unter intensivem Rühren in 4700 g
5 kaltes deionisiertes Wasser eingerührt. Zu der entstan-
denen Dispersion werden nun 120 g einer 15 %igen Hydra-
zinlösung innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Die resul-
tierende Dispersion hat einen Festkörpergehalt von
19 % und eine Auslaufzeit von 27 Sekunden im DIN-Becher
10 4.

Polyurethandispersion 6

Es wird wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch werden
anstelle der 400 g N-Methylpyrrolidon 800 ml Aceton
15 verwendet. Die so erhaltene Dispersion wird durch
Vakuumdestillation vom Aceton befreit, und man erhält
eine rein wäßrige Polyurethan-Dispersion mit einem
Festkörpergehalt von 39 % und einer Auslaufzeit von
20 63 Sekunden im DIN-Becher 4.

Polyurethan-Dispersion 7

Es wird zunächst wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch
werden anstelle der Hydrazinlösung 200 g einer 40 %igen
25 wäßrigen Lösung von Diethanolamin verwendet.

Polyurethan-Dispersion 8

Es wird zunächst wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch
30 werden anstelle der Hydrazinlösung 100 g einer 40 %igen
wäßrigen Lösung von N-2-Hydroxyethyldiaminoethan ver-
wendet.

35

1 Herstellung der Überzugsmittel

Die Zusammensetzung der Überzugsmittel ist in der
Tabelle 1 angegeben, in der die Zahlenangaben Gewichts-
5 teile bedeuten. Zu den dort aufgeführten Bestandteilen
wird folgendes ausgeführt:

Verdickungsmittel 1:

- 10 Paste eines Natrium-Magnesium-Silikats mit
Schichtstruktur, 3 %ig in Wasser

Verdickungsmittel 2:

- 15 Paste eines Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-
Silikats, 3 % in Wasser; zur Herstellung der Paste
wird das Silikat mittels eines Dissolvers 30 -
60 Minuten in Wasser eingerührt und über Nacht
stehengelassen. Am nächsten Tag wird noch einmal
20 10 bis 15 Minuten gerührt.

Verdickungsmittel 3:

3 %ige wäßrige Paste eines gereinigten Bentonits.

25 Polyesterharz:

Der verwendete wasserlösliche Polyester wird fol-
gendermaßen hergestellt:

- In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem
Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausge-
30 stattet ist, werden 832 Gew.-Teile Neopentyl-
glykol eingewogen und zum Schmelzen gebracht.
Es werden 664 Gew.-Teile Isophthalsäure zugegeben.
Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolonnen-
kopftemperatur 100°C nicht übersteigt. Es wird
35 bei maximal 220°C so lange verestert, bis eine
Säurezahl von 8,5 erreicht ist. Nach Abkühlen
auf 180°C werden 384 Gew.-Teile Trimellithsäure-
anhydrid zugegeben und weiter verestert, bis eine

- 1 bis eine Säurezahl von 39 erreicht ist. Es wird mit
425 Gew.-Teilen Butanol verdünnt.

Acrylatharz:

5

- Das Acrylatharz wird folgendermaßen hergestellt:
In einen Reaktionskessel mit Rührer, Thermometer
und Rückflußkühler werden 400 Gew.-Teile n-Butanol
eingewogen und auf 110°C erhitzt. Dann werden aus
10 einem Zulaufgefäß ein Gemisch von 1000 Gew.-Teilen
n-Butylmethacrylat, 580 Gew.-Teilen Methylmetha-
crylat, 175 Gew.-Teilen 2-Hydroxyethylacrylat und
175 Gew.-Teilen Acrylsäure und aus einem zweiten
15 Zulaufgefäß eine Mischung aus 80 Gew.-Teilen
t-Butylperbenzoat und 80 Gew.-Teilen n-Butanol
innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig und gleichzeitig
in den Reaktionskessel dosiert. Dabei wird die
Temperatur bei 110°C gehalten. Nach dem Zulauf
wird bei 110°C weiter polymerisiert und nach 1 Stun-
20 de wird eine Mischung von 10 Gew.-Teilen t-Butyl-
perbenzoat und 10 Gew.-Teilen n-Butanol zugegeben.
Nach weiteren 1,5 Stunden wird eine Polymerisat-
lösung erhalten, die einen Festkörper von 79,7
Gew.-%, eine Säurezahl von 64,0, bezogen auf den
25 Festkörpergehalt, und eine Viskosität von 850 mPa.s
gemessen im Platte-Kegel-Viskosimeter bei einem
Festkörpergehalt von 60 Gew.-% in n-Butanol hat.

Melaminharz:

30

Handelsübliches methanolverethertes Melamin-Formal-
dehyd-Harz, Festkörpergehalt 70 Gew.-% in Wasser.

Aluminiumpigment I:

35

Handelsübliche Aluminium-Pigmentpaste, 65 %ig in
Wasser, durchschnittlicher Teilchendurchmesser
10 µm.

1 Aluminiumpigment II:

Handelsübliche Aluminium-Pigmentpaste, 65 %ig in
5 Testbenzin/Lösungsbenzol, durchschnittlicher Teil-
chendurchmesser 10 μ m.

Blaupigment:

10 Indanthronpigment, Colour Index:
Pigment Blue 60/69800.

15

20

25

30

35

• • • • •

1
5
10
15
20
25
30
35

25

1

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Acrylatharz	-	-	-	-	6	6	-	-	5	-	-	-	
80 % Festkörper													
Dimethylethanolamin 10 %ig in Wasser	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,6
Melaminharz	2	2	2	2	2	2	2	5	2	2	2	-	3
Aluminiumpigment I	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	3	5	
Blaupigment	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	4
Aluminiumpigment II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	
Titandioxid, Rutiltyp													1
Butylglykol	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5	8	5
Wasser	32,5	32,5	32,5	27,5	26,5	31,5	32,5	29,5	32,5	32,5	32,5	47	43,4

1 Die Überzugsmittel werden im einzelnen wie folgt hergestellt:

5 Beispiel 1 bis 9

Das verwendete Verdickungsmittel wird unter Rühren mit der Polyurethandispersion versetzt. Unter weiterem Rühren werden die übrigen Bestandteile zugegeben. Nachdem 30 Minuten gerührt worden ist, wird mit Wasser eine Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

Beispiel 10

15 5 Teile Aluminiumpigment II werden mit 5 Teilen Butylglykol und 5 Teilen Polyesterharz 15 Minuten gerührt. Unter weiterem Rühren werden die Bentonitpaste, die Polyurethandispersion, die Dimethylethanolaminlösung, das Melaminharz und das Wasser zugegeben. Nach 30 Minuten
20 Rühren wird mit Wasser auf einer Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

Beispiel 11 und 13

25 Das Blaupigment und das Titandioxid werden mit dem Polyester und dem Butylglykol unter Rühren vermischt und mittels einer Sandmühle dispergiert. Diese Pigmentpaste wird unter Rühren mit den übrigen Bestandteilen vermischt und in gleicher Weise wie im Beispiel 1 bis 9
30 weiterverarbeitet.

Beispiel 12

35 Die Polyurethandispersion, das Aluminiumpigment, Butylglykol und Wasser werden gemischt und 30 Minuten gerührt. Danach wird auf einer Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

1 Applikation der Überzugsmittel

Die erhaltenen Überzugsmittel werden auf jeweils 4 gebonderte Stahlbleche aufgespritzt. Nach einer Abluft-
5 zeit von 15 Minuten bei Raumtemperatur werden unpigmentierte Überzugsmittel (Decklacke 1, 2, 3 und 4) aufgebracht, die folgendermaßen hergestellt worden sind:

Decklack 1

(a) Herstellung eines Acrylatcopolymerisats

10 In ein Reaktionsgefäß, das mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter ausgestattet ist, werden 166 Teile n-Butanol, 287 Teile Toluol und 1507 Teile Ethylenglykolmonoethyletheracetat gegeben. In den Tropf-
15 trichter wird eine Lösung von 868 Teilen n-Butylmethacrylat, 812 Teilen Methylmethacrylat, 32,8 Teilen Methacrylsäure, 287,2 Teilen Hydroxypropylmethacryl und 40 Teilen Cumolhydroperoxid gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren erhitzt,
20 und, wenn die Temperatur der Lösungsmittel 136°C erreicht hat, wird mit der Zugabe der Monomeren-Katalysatorlösung begonnen. Die Monomeren-Katalysatorlösung wird im Verlauf von 45 Minuten zugefügt, während die Temperatur zwischen 127 und 136°C ge-
25 halten wird. Nach 2-stündigem zusätzlichen Erhitzen beträgt die Temperatur 136°C und die Gardner-Holdt-Viskosität bei 25°C einer Probe der Lösung, die mit Ethylenglykolmonoethyletheracetat auf einen
30 Festkörpergehalt von 30 % erniedrigt worden ist, K-L. Nach Erhitzen während weiterer 2 Stunden auf 136,1 bis 136,7°C beträgt die Viskosität, an der Probe mit einem Festkörpergehalt von 30 % bestimmt, P-Q. Während 2 Stunden und 5 Minuten fortgesetzten
35 Erhitzen erhöht die Viskosität auf Q-R. Das Erhitzen wird unterbrochen und die Polymerlösung filtriert. Die erhaltene Lösung weist eine Gardner-Holdt-Viskosität von Z₃ - Z₄ bei 25°C und bei einem Feststoffgehalt in den Polymerisationslösungsmitteln

1 (84,91 % Ethylenglykolmonoethyletheracetat,
5,53 % n-Butanol und 9,56 % Toluol) von 39,9 ein
Gewicht von 1,009 kg/l, eine Säurezahl auf Fest-
stoffbasis von 17,2 und eine Gardner-Farbe von
5 1 auf. Die relative Viskosität des Copolymerisats
beträgt 1,1434.

(b) Herstellung des unpigmentierten Überzugsmittels

144 Teile der einen Gehalt an nicht flüchtigen
10 Stoffen von 45 Gew.-% aufweisenden Lösung des Acry-
latcopolymerisats werden mit 58 Teilen eines buty-
lierten Methyloilmelaminharzes (Feststoffgehalt
60 Gew.-%) gemischt. Der Gehalt der sich ergebenden
Mischung an nicht flüchtigen Stoffen wird mit Xylol
15 auf 40 Gew.-% verringert; man erhält so eine trans-
parente Überzugsmasse mit einer Viskosität von
28 bis 32 Sekunden, gemessen in einem Nr. 4-Ford-
Becher. Dann wird mit einer Mischung aus 60 Gew.-
Teilen Xylol und 40 Gew.-Teilen Butylacetat auf
20 eine Viskosität von 17 Sekunden eingestellt.

Decklack 2

25 (a) Herstellung einer Acrylharzlösung

Eine übliche Vorrichtung zur Herstellung eines
Acrylharzes mit einem Rührer, einem Thermometer,
einem Rückflußkühler und einem Tropftank wird mit
67 Teilen Petroleumlösungsmittel (Trimethylbenzol
30 enthaltende Erdölfraktion mit einem Siedebereich
von etwa 160°C bis 200°C) beschickt. Nachdem die
Temperatur 132°C erreicht hat, wird ein Monomerge-
misch, bestehend aus 60 Teilen n-Butylmethacrylat,
19 Teilen 2-Ethylhexylmethacrylat, 18 Teilen
35 Hydroxyethylmethacrylat, 3 Teilen Methacrylsäure
und 1,9 Teilen ϕ, ϕ' -Azobisisobutyronitril, tropfen-
weise im Lauf von 3 Std. zugesetzt.

1 Nach Zugabe des Monomergemisches wird das Gemisch
1 Stunde lang gerührt, während die Temperatur des
Reaktors bei 132°C gehalten wird. Sodann wird ein
5 Gemisch, bestehend aus 10 Teilen des obigen Petro-
leumlösungsmittels und 0,8 Teilen 2,2'-Azobis-2,4-
dimethylvaleronitril, im Verlauf von 2 Stunden
zugesezt. Die Reaktion wird 2 Stunden lang bei
132°C durchgeführt. Hierauf werden 3 Teile Petro-
leumlösungsmittel und 15 Teile n-Butanol zugesezt,
10 wodurch eine Acrylharzlösung erhalten wird. Das
feste Harz der Acrylharzlösung hat ein zahlen-
durchschnittliches Molekulargewicht (gemessen durch
eine osmotische Dampfdruckmethode) von 10200 und
einen Glasübergangspunkt (gemessen durch ein Dilato-
15 meter) von 20°C. Die Lösung hat einen Festkörper-
gehalt von 50,0 % und eine Viskosität (gemessen
mit einem Gardner-Blasenviskosimeter bei 25°C)
von K.

20 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels

Durch Dispergieren von 140 Gew.-Teilen der obigen
Acrylharzlösung, 50 Gew.-Teilen einer Lösung eines
mit n-Butanol modifizierten Melaminharzes in n-
25 Butanol/Xylol mit einem Festkörpergehalt von 60
Gew.-% und 0,1 Gew.-Teilen einer 1 %igen Lösung
eines Siliconöls in Xylol wird ein zweites unpig-
mentiertes Überzugsmittel (Decklack 2) hergestellt.

30 Decklack 3

(a) Herstellung eines Acrylatharzes

35 In einem mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler
und Tropftrichter ausgestatteten Reaktionsgefäß
werden 18,4 Gew.-Teile Xylol auf 140°C erhitzt.
Es wird unter Inertgasatmosphäre gearbeitet und

1 ein Gemisch aus 7,6 Gew.-Teilen 2-Hydroxypropyl-
methacrylat, 0,6 Gew.-Teilen Methacrylsäure,
5 19,7 Gew.-Teilen 2-Äthylhexylacrylat, 11,6 Gew.-
Teilen Methylmethacrylat und 9,8 Gew.-Teilen
n-Butylmethacrylat und ein Gemisch aus 0,5 Gew.-
Teilen Di-tertiär-Butylperoxid und 2,0 Gew.-Teilen
Xylol innerhalb von 4 Stunden unter Rühren gleich-
mäßig zugegeben und die Temperatur des Reaktions-
gemisches auf 140°C gehalten. Danach wird eine
10 weitere halbe Stunde bei 140°C gerührt und ein
Gemisch von 0,2 Gew.-Teilen Di-tertiär-Butylperoxid
und 1,0 Gew.-Teilen Xylol langsam zugegeben. Nach
weiteren 30 Minuten ist ein Festkörpergehalt von
15 69,6 % (gemessen an einem Überzug bei einer Trock-
nung von 15 Minuten bei 180°C im Umluftofen) er-
reicht. Das Reaktionsgemisch wird bei 120°C ab-
gekühlt und mit 28,6 Gew.-Teilen Xylol verdünnt.
Es resultiert eine Acrylatharzlösung mit einem
Festkörpergehalt von 50 Gew.-% und einer Viskosität
20 von 560 mPa . s (gemessen im Platte-Kegel-Viskosi-
meter) und einer Säurezahl von 9,8 (bezogen auf
das Festharz).

25 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels
Zur Herstellung des unpigmentierten Überzugsmittels
wird zunächst eine Melaminharzlösung hergestellt.

Herstellung eines Melaminharzes

30 Nach bekannten Verfahren stellt man ein Melamin-
Formaldehydkondensatharz her, indem man ein Gemisch
von 630 Teilen Melamin und 2435 Teilen wäßriger
Formaldehydlösung (mit 40 Volumen-% Formaldehyd)
mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,0 einge-
35 stellt und solange auf 90°C erhitzt, bis bei einer

1 Probe nach Verdünnen mit Wasser auf das doppelte
Volumen Harz ausfällt. Man destilliert dann im Vakuum
1 300 Teile Wasser ab und gibt 4 000 Teile n-Butanol
5 und 500 Teile konzentrierte Salzsäure zu. Nachdem
man die Mischung 30 Minuten auf 40°C gehalten hat,
wird das veretherte Produkt mit 250 g Natriumcarbonat
neutralisiert. Nach Abtrennen der butanolhaltigen
Schicht wird im Vakuum entwässert und durch Abdestil-
10 lieren von Lösungsmittel ein Festkörpergehalt von
60 % eingestellt.

Aus 50 Gew.-Teilen des eben beschriebenen Acrylat-
harzes, 30 Gew.-Teilen der obigen Melaminharzlösung,
15 15 Gew.-Teilen Xylol und 5 Gew.-Teilen Butylacetat
wird ein unpigmentiertes Überzugsmittel (Decklack 3)
hergestellt.

Decklack 4

20 (a) Herstellung eines Polyesterharzes

Es wird ein gesättigter Polyester hergestellt
aus

25 1,0 Mol Hexahydrophthalsäureanhydrid,
0,25 Mol Trimethylolpropan,
0,6 Mol Äthyl-Butyl-Propandiol-1,3,
0,2 Mol 2,2-Methylphenyl-Propandiol-1,3.

30 Die genannten Rohstoffe werden in den angegebenen
Mengen in ein Reaktionsgefäß mit Füllkörperkolonne,
absteigendem Destillationskühler und Rührer einge-
wogen. Zu dem Reaktionsgemisch werden 10 g einer
höher siedenden Aromatenfraktion (Siedeintervall:
35 150°C bis 170°C) gegeben und dann erhitzt, wobei
die Temperatur im Reaktionsgefäß so geführt wird,
daß sie am Kopf der Füllkörperkolonne 105°C nicht
überschreitet. Es wird

1 unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Nach 10
Stunden erreicht das Reaktionsgemisch eine Säure-
zahl von 11 und eine Viskosität von 320 mPas
5 (gemessen als 60 %ige Lösung in Xylol im ICI-
Platte-Kegel-Viskosimeter). Der erhaltene gesättig-
te Polyester wird mit Xylol angelöst zu einer
Lösung mit einem Festkörpergehalt von 60 %. Die
Hydroxylzahl des Harzes beträgt 78.

10 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels
55 g der nach (a) erhaltenen Harzlösung werden
mit 30 g einer 55 %igen Lösung eines handelsüb-
lichen reaktiven mit Butanol teilveretherten
15 Melamin-Formaldehyd-Kondensationsharzes in Butanol/
Xylol (2 : 1) versetzt und mit 15 g eines Lösungs-
mittelgemisches aus Äthylglykolacetat und Butyl-
glykolacetat 1 : 1 verdünnt und durch Rühren
gut gemischt. Der entstandene Klarlack hat einen
Festkörpergehalt von 49 % und eine Auslaufzeit
20 von 43 Sekunden im Auslaufbecher mit 4 mm-Auslauf-
düse nach DIN 53 211.

Nach dem Aufbringen der transparenten Überzugs-
mittel werden die erhaltenen Zweischichtüberzüge
in einem Umluftofen eingebrannt. Die Einbrennbe-
25 dingungen waren :

Decklack 1 : 30 min, 90°C
Decklack 2 : 20 min, 150°C
Decklack 3 : 30 min, 130°C
30 Decklack 4 : 30 min, 130°C

Die Temperaturangaben bedeuten jeweils Objekt-
temperaturen. Es resultieren Zweischichtüber-
züge mit ausgezeichneten Eigenschaften.

35

1

Patentansprüche:

1. Wasserverdünnbares Überzugsmittel zur Herstellung der
5 Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges, das Pigmente
und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropiermittel,
Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere übliche
Hilfsstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es
10 als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion
mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis
70 enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung
- (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-
15 kulargewicht von 400 bis 3 000, mit
- (B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis,
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen
Isocyanatgruppen entsteht,
20
- (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe
aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte
25 Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären
Amin neutralisiert worden ist, Überführung des
aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischen-
produkts in eine überwiegend wäßrige Phase und
- 30 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/
oder sekundären Aminogruppen.

35

- 1 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß für die Herstellung der Polyurethandispersion an-
stelle eines Teils der Komponente (C) eine Verbindung
5 (E) verwendet worden ist, die zwei gegenüber Isocyanat-
gruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch frei ist
von zur Anionenbildung befähigten Gruppen.
3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es als zusätzliche Bindemittelkomponente
10 ein wasserverdünnbare Melaminharz in einem Anteil
von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt
der Polyurethandispersion, enthält.
4. Überzugsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
15 daß der Anteil des Melaminharzes, bezogen auf den Fest-
körpergehalt der Polyurethandispersion, 20 bis 60 Gew.-%
beträgt.
5. Überzugsmittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es als weitere Bindemittelkomponente
20 ein wasserverdünnbare Polyesterharz und/oder ein
wasserverdünnbare Polyacrylatharz enthält, wobei das
Gewichtsverhältnis Melaminharz: Polyesterharz und/oder
Polyacrylatharz 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und der
25 Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester- und Polyacry-
latharz, bezogen auf den Festkörpergehalt der Poly-
urethandispersion, 1 bis 80 Gew.-% beträgt.
6. Überzugsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Anteil an Melaminharz, Polyester-
30 und Polyacrylatharz 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den
Festkörpergehalt der Polyurethandispersion beträgt.
7. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es als zusätzliche Bindemittelkom-
ponente ein blockiertes Polyisocyanat, zusammen mit
35 einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder einem

1 wasserverdünnbaren Polyacrylatharz, enthält, wobei der
Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz und/oder Poly-
acrylatharz insgesamt 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf
5 den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.

8. Überzugsmittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es 0,5 bis 25 Gew.-% Metallpigmente,
bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt an Binde-
mitteln, enthält.

9. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtüberzuges,
bei dem auf ein Substrat als Basisschicht ein wasser-
verdünntes Überzugsmittel aufgebracht wird, das
15 Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotro-
pierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel
und andere übliche Hilfsstoffe enthält, darauf nach
einer Abluftzeit als Deckschicht ein transparentes
Überzugsmittel aufgebracht und anschließend das
20 beschichtete Substrat erhitzt wird, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion
enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

25 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

30 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis,
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocya-
natgruppen entsteht,

35 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe
aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte
Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin
neutrali-

1 siert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und
(C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine
überwiegend wäßrige Phase und

5 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/
oder sekundären Aminogruppen.

10 10. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtüberzuges,
dadurch gekennzeichnet, daß
- auf ein Substrat als Basisschicht ein wasserver-
dünnbares Überzugsmittel aufgebracht wird, das Pig-
mente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropie-
rungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel
15 und andere übliche Hilfsstoffe enthält und das als
Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion ent-
hält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

20 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

25 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhält-
nis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen
Isocyanatgruppen entsteht.

30 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte
Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung
befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem
tertiären Amin neutralisiert worden ist, Über-
führung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen
zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend
35 wäßrige Phase und

- 1 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/
oder sekundären Aminogruppen,
- nach einer Abluftzeit als Deckschicht ein trans-
5 parentes Überzugsmittel aufgebracht wird und
- anschließend das beschichtete Substrat erhitzt und die
Überzugsschichten gemeinsam gehärtet werden.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekenn-
zeichnet, daß für die Herstellung der Polyurethandis-
persion anstelle eines Teils der Komponente (C) eine
Verbindung (E) verwendet wird, die zwei gegenüber
Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch
frei ist von zur Anionenbildung befähigten Gruppen.
15
12. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserver-
dünnbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis
20 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Poly-
urethandispersion, enthält.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil des Melaminharzes, bezogen auf den
Festkörpergehalt der Polyurethandispersion 20 bis
60 Gew.-% beträgt.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht
als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdünn-
bares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnbares
Polyacrylatharz enthält, wobei das Gewichtsverhältnis
Melaminharz : Polyesterharz und/oder Polyacrylharz
35 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und der Gesamtanteil an
Melaminharz, Polyester- und Polyacrylatharz, be-
zogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandisper-

1

sion, 1 bis 80 Gew.-% beträgt.

5

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Melaminharz, Polyester- und Polyacrylatharz 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.

10

15

16. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht als zusätzliche Bindemittelkomponenten ein blockiertes Polyisocyanat, zusammen mit einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder einem wasserverdünnbaren Polyacrylatharz, enthält, wobei der Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz insgesamt 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.

20

17. Verfahren nach Anspruch 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht 0,5 bis 25 Gew.-% Metallpigmente, bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt an Bindemittel enthält.

25

30

35

18. Substrat, beschichtet mit einem Mehrschichtüberzug, der erhalten worden ist durch Aufbringung eines wasserverdünnbaren Überzugsmittels, das Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere Hilfsstoffe enthalten hat, Aufbringung eines transparenten Überzugsmittels als Deckschicht und anschließende Erhitzung des beschichteten Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70 enthalten hat, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

- 1 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit
- 5 (B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis,
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Iso-
cyanatgruppen entsteht,
- 10 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte
Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung
befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem
15 tertiären Amin neutralisiert worden ist, Über-
führung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen
zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend
wäßrige Phase und
- 20 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/
oder sekundären Aminogruppen.
19. Verwendung der Überzugsmittel nach Anspruch 1 bis
25 8 für die Herstellung einer Basisschicht eines Mehr-
schichtüberzuges.

30

35

